

not overcome good rec



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08J 9/06, C08L 1/02 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23552 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT96/00258 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. December 1996 (19.12.96) (30) Prioritätsdaten: A 2100/95 22. December 1995 (22.12.95) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FIRGO, Heinrich [AT/AT]; Oberstadtgries 7/4, A-4840 Vöcklabruck (AT). AM-BROSCH, Siegfried [AT/AT]; Hatschekstrasse 12, A-4840 Vöcklabruck (AT). SCHWEIGART, Andreas [AT/AT]; Pausingergasse 9, A-4880 St. Georgen (AT). (74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT). | | (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (54) Title: CELLULOSE SPONGE AND PROCESS FOR PRODUCING IT (54) Bezeichnung: CELLULOSESCHWAMM UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a cellulose sponge which can be made by mixing a cellulose solution in an aqueous tertiary amine oxide with a pore former and a foaming agent and then subjecting it to conditions resulting in a decomposition of the foaming agent and the foaming of the cellulose solution, whereafter the foamed cellulose solution is brought into contact with water to precipitate the cellulose.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft einen Celluloseschwamm, der hergestellt werden kann, indem eine Lösung von Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid mit einem Porenbildner und einem Treibmittel gemischt und anschließend Bedingungen ausgesetzt wird, die zu einer Zersetzung des Treibmittels und zu einer Aufschäumung der Celluloselösung führen, wonach die aufgeschäumte Celluloselösung mit Wasser in Kontakt gebracht wird, um die Cellulose zu fällen.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
| AT | Österreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | LI | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estland | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Mauretanien | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | |

Celluloseschwamm und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft ein n Celluloseschwamm und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Aus der EP-A - 0 418 151 ist ein Celluloseschwamm bekannt, der aus Viskose hergestellt wird. Gemäß diesem vorbekannten Verfahren wird Holzzellstoff in das Xanthat übergeführt, das Xanthat mit einem Porophor und Fasern vermischt, wonach Teilchen eines absorbierenden Polymers zugegeben werden, die von einer Polymerschicht überzogen sind. Anschließend wird das Xanthat mit Säure oder Base regeneriert und das Regenerat gewaschen und gebleicht.

Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Umweltverträglichkeit aufgrund der Nebenprodukte des Viskoseverfahrens zu wünschen übrig läßt.

Seit einigen Jahrzehnten wird nach Verfahren gesucht, welche das heute in großem Maßstab angewendete Viskoseverfahren ersetzen sollen. Als eine nicht zuletzt wegen einer besseren Umweltverträglichkeit interessante Alternative hat sich dabei herauskristallisiert, Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper, z.B. Fasern, Folien und anderen Formkörpern, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell. Unter einem organischen Lösungsmittel wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser sehr gut zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Ander Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 533 070 beschrieben. Ein

Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloselösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Die Herstellung cellulosischer Gegenstände unter Anwendung tertiärer Aminoxide wird allgemein als Aminoxidverfahren bezeichnet.

In der EP-A - 0 356 419 ist ein Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen beschrieben, welches als Ausgangsmaterial u.a. eine Suspension von Cellulose in flüssigem, wäßrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Dieses Verfahren besteht darin, daß die Suspension in einem Dünnschichtbehandlungsapparat einstufig und kontinuierlich in eine formbare Lösung übergeführt wird. Die formbare Lösung wird schließlich in einem Formwerkzeug, z.B. einer Spinn Düse, zu Filamenten versponnen, die durch ein Fällbad geführt werden.

Die Cellulose wird aus der Lösung in einem wäßrigen Spinnbad ausgefällt. Dabei reichert sich das Spinnbad an Aminoxid an. Der Gehalt an Aminoxid in den dabei anfallenden Prozeßwässern beträgt bis zu 30 Gew.-%. Für die Wirtschaftlichkeit des Aminoxid-Verfahrens ist es von entscheidender Bedeutung, daß das Aminoxid nahezu vollständig zurückgewonnen und wiederverwendet wird.

In der Literatur ist über die Herstellung eines Celluloseschwammes nach dem Aminoxidverfahren praktisch nichts bekannt. Im Jahr 1988 wurde lediglich berichtet, daß nach einem neuen Verfahren gesucht werde, celluläre Cellulose, die Schwämmen ähnlich ist, aus einer Lösung von Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid herzustellen. Es wird ferner berichtet, daß eine Reihe von Parametern, von welchen der Wassergehalt eine Hauptrolle spiele, die Herstellung beeinflusse, und daß die erhaltenen Produkte ähnlich jenen seien, die aus Viskose hergestellt werden (Peguy: "New Materials from Cellulose or Lignocellulose Solutions in Amine Oxides"; Proc edings of the Nisshinbo International Conference in Cellulosics Utilization in Near Future, Tokyo 1988, Seiten

19-24, Elsevier Applied Science). Eine nacharbeitbare Lehre zur Herstellung von Schwämmen aus den Celluloselösungen ist dieser Literaturstelle aber nicht zu entnehmen.

Die Erfindung setzt sich zum Ziel, einen Celluloseschwamm zur Verfügung zu stellen, der nach dem Aminoxidverfahren hergestellt werden soll.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Celluloseschwammes ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung von Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid mit einem Porenbildner und einem Treibmittel gemischt und anschließend Bedingungen ausgesetzt wird, die zu einer Zersetzung des Treibmittels und zu einer Aufschäumung der Celluloselösung führen, wonach die aufgeschäumte Celluloselösung mit Wasser in Kontakt gebracht wird, um die Cellulose zu fällen. Anschließend wird der erhaltene Celluloseschwamm mit Wasser vom tertiären Aminoxid freigewaschen.

Als Porenbildner wird bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalisalz einer anorganischen Säure eingesetzt, wobei sich insbesondere Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat bewährt hat.

Der Porenbildner wird zweckmäßigerweise in einer Menge eingesetzt, die maximal das Dreifache der Masse der eingesetzten Celluloselösung ausmacht.

Als Treibmittel wird bevorzugt Azodicarbonamid, welches gegebenenfalls modifiziert sein kann, oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt. Das Treibmittel muß so gewählt sein, daß keine exotherme Reaktion in der Celluloselösung ausgelöst wird. Es sollte vor allem keine Metallionen enthalten, die eine Zersetzung des tertiären Aminoxids auslösen können. Als Beispiel wird das Treibmittel Tracel DBN 120 NER der Firma Tramaco, Deutschland, genannt. Dieses Treibmittel hat eine Zersetzungstemperatur von 115°C.

Das Treibmittel wird zweckmäßigerweise in einer Menge eingesetzt, die zwischen 3% und 20% der Masse der eingesetzten Celluloselösung ausmacht.

Es hat sich gezeigt, daß der Gehalt an gelöster Cellulose in der eingesetzten Celluloselösung einen unmittelbaren Einfluß auf das Aufschäumverhalten besitzt. Je niedriger der Cellulosegehalt ist, desto höher ist der Aufschäumgrad und desto geringer ist der Zusammenhalt der einzelnen Poren des fertigen Celluloseschwammes. Dies bedeutet, daß die mechanische Widerstandsfestigkeit abnimmt. Ist der Cellulosegehalt andererseits zu hoch, nimmt die Aufschäumung derart ab, daß keine Porenstruktur mehr ausgebildet werden kann. Es hat sich ferner gezeigt, daß am besten zwischen 7 und 20 Masse% Cellulose enthalten sein sollten.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die eingesetzte Celluloselösung zusätzlich ungelöste Celluloseeteilchen, z.B. Fasern, enthält. Diese Fasern dienen als Verstärkung. Ferner kann in die Celluloselösung neben dem Porenbildner und dem Treibmittel noch ein Pigment zur Farbgebung eingemischt werden.

Die Zersetzung des Treibmittels kann zweckmäßigerweise bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden. Gegebenenfalls kann auch ein Unterdruckes angelegt werden.

Es hat sicher ferner gezeigt, daß sich im erfindungsgemäßen Verfahren N-Methylmorpholin-N-oxid als tertiäres Aminoxid besonders gut eignet.

Die aufgeschäumte Celluloselösung wird zur Fällung der gelösten Cellulose und zur Fixierung der Porenstruktur gegebenenfalls mit Wasser in Kontakt gebracht, welches Magnesiumchlorid enthält.

Als Cellulose können im erfindungsgemäßen Verfahren auch alternative Cellulosequellen, wie z.B. Alttextilien, Konfktionsabfälle und Altpapier und vieles andere mehr, eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft ferner einen Celluloseschwamm, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Der erfindungsgemäße Schwamm zeichnet sich durch ein hohes Wasserrückhaltevermögen und eine zufriedenstellende mechanische Festigkeit aus.

Wie unten dokumentiert ist, ist es erfindungsgemäß möglich, die mechanische Festigkeit und das Wasseraufnahmevermögen der erfindungsgemäßen Celluloseschwämme zu steuern bzw. einzustellen, wobei als Einflußgrößen die Cellulosekonzentration der verarbeiteten Lösung, das Molekulargewicht der eingesetzten Cellulose, die Konzentration an Porenbildner und die Konzentration an Treibmittel in der aufzuschäumenden Masse dienen können. Das erfindungsgemäße Verfahren belastet die Umwelt nicht, da das tertiäre Aminoxid aus dem Fällbad praktisch zur Gänze wiedergewonnen werden kann. Die erfindungsgemäßen Schwämme sind biologisch abbaubar und können auf einfache Weise kompostiert, entsorgt bzw. verbrannt werden, wobei bei der Verbrennung keine giftigen Abgase gebildet werden. Da sie - anders als herkömmliche Kunststoffschwämme - nicht aus Erdölprodukten hergestellt werden, vermindern sie den Erdölverbrauch. Die erfindungsgemäßen Schwämme können auch aus Altmaterialien hergestellt werden und tragen damit zu deren Entsorgung bei.

Die erfindungsgemäßen Celluloseschwämme eignen sich besonders gut als Badeschwämme und für Reinigungszwecke.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung noch näher erläutert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Gemahlener Zellstoff mit einem Polymerisationsgrad zwischen 400 und 1500, z.B. Alicell LV oder ein anderer Zellstoff, wird in einer wäßrigen NMMO-Lösung in einem Kneter vermischt, auf maximal 90°C erhitzt und ein Unterdruck von mindestens 0,05 bar angelegt, um Wasser abzdampfen und den Zellstoff so weit zu lösen, daß etwa 2,5% des eingesetzten Zellstoffes in noch ungelöstem, gequollenem Zustand vorliegen. Anschließend werden der Porenbildner und das Treibmittel dem Kneter zugesetzt und eingemischt. Die erhaltene Mischung wird etwa 5-10 Minuten bei 90°C geknetet.

Das Aufschäumen der Mischung erfolgt in einem Wärmeschränk unter Bedingungen, bei welchen das Treibmittel unter Gasentwicklung zersetzt werden kann. Beispielhaft wird für das Treibmittel Azodicarbonamid eine Erhitzung auf eine Temperatur von 130°C in einem Zeitraum von 10-20 Minuten genannt, wobei ein Unterdruck von 600 mbar angelegt werden kann.

Die aufgeschäumte Masse wird in ein Wasserbad gegeben, in welchem die Cellulose gefällt und die Struktur der aufgeschäumten Masse fixiert wird, wobei ein Celluloseschwamm erhalten wird, der anschließend von tertiärem Aminoxid freigewaschen und auf eine Restfeuchte von 10-15% getrocknet wird.

Gemäß der obigen, allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden mehrere Reihen von Celluloseschwämmen hergestellt, wobei

- für die Reihe (A) Celluloselösungen mit variierender Cellulosekonzentration eingesetzt wurden (Zellstoff: Alicell LV, 100 g; Treibmittel: Tracel DBN 120 NER, 10 g; Na₂SO₄ (wasserfrei), 30 g);
- für die Reihe (B) Zellstoffe mit verschiedenen Molekulargewichten der enthaltenen Cellulose eingesetzt wurden (Zellstoffe: 100 g; Cellulosekonzentration: 13%;

- Treibmittel: Tracel DBN 120 NER, 10 g; Na_2SO_4 (wasserfrei), 30 g);
- für die Reihe (C) der Gehalt an Natriumsulfat variiert wurde (Zellstoff: Alttextilien; Cellulosekonzentration: 13%; Treibmittel: Tracel DBN 120 NER, 10 g); und
 - für die Reihe (D) der Gehalt an Treibmittel variiert wurde (Zellstoff: Viscokraft LV; Cellulosekonzentration: 13%; Treibmittel: Tracel DBN 120 NER).

Die hergestellten Celluloseschwämme wurden mit der Gewichtsmethode auf ihre Wasseraufnahmefähigkeit geprüft. Die Wasseraufnahme ist der mit der Zahl 100 multiplizierte Quotient aus dem Gewicht des nassen Schwammes und des trockenen Schwammes ($100 \times \text{Gewicht}_{\text{naß}} / \text{Gewicht}_{\text{trocken}}$).

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 4 zusammengefaßt. Diesen Ergebnissen kann entnommen werden, daß das Wasseraufnahmevermögen bei abnehmender Cellulosekonzentration, abnehmendem Molekulargewicht der eingesetzten Cellulose, zunehmender Konzentration an Porenbildner und zunehmender Konzentration an Treibmittel (Tracel DBN 120 NER; Hersteller: Tramaco, DE) zunimmt.

Die mechanische Festigkeit aller hergestellten Celluloseschwämme war zufriedenstellend.

Tabelle 1

| Cellulosekonzentration (%) | Wasseraufnahmevermögen (%) |
|----------------------------|----------------------------|
| 10 | 760 |
| 13 | 530 |
| 15 | 280 |

Tab lle 2

| Cellulose (Molekulargewicht) | Wasseraufnahmevermögen (%) |
|------------------------------|----------------------------|
| 463 | 595 |
| 755 | 460 |
| 870 | 530 |
| 1285 | 406 |
| 1473 | 373 |

Tabelle 3

| Na_2SO_4 (%) | Wasseraufnahmevermögen (%) |
|------------------------------|----------------------------|
| 30 | 515 |
| 50 | 750 |
| 70 | 835 |
| 100 | 955 |

Tabelle 4

| Treibmittel (%) | Wasseraufnahmevermögen (%) |
|-----------------|----------------------------|
| 3 | 465 |
| 5 | 555 |
| 7 | 650 |

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Celluloseschwammes, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung von Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid mit einem Porenbildner und einem Treibmittel gemischt und anschließend Bedingungen ausgesetzt wird, die zu einer Zersetzung des Treibmittels und zu einer Aufschäumung der Celluloselösung führen, wonach die aufgeschäumte Celluloselösung mit Wasser in Kontakt gebracht wird, um die Cellulose zu fällen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Porenbildner ein Alkali- oder Erdalkalisalz einer anorganischen Säure eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Porenbildner Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Porenbildner in einer Menge eingesetzt wird, die maximal das Dreifache der Masse der eingesetzten Celluloselösung ausmacht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel Azodicarbonamid, welches gegebenenfalls modifiziert sein kann, oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel in einer Menge eingesetzt wird, die zwischen 3% und 20% der Masse der eingesetzten Celluloselösung ausmacht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Celluloselösung eingesetzt wird, die zwischen 7 und 20 Masse% Cellulose enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Celluloselösung zusätzlich ungelöste Cellulosepartikel enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die Celluloselösung noch zusätzlich ein Pigment eingemischt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung des Treibmittels bei erhöhter Temperatur vorgenommen wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid ist.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgeschäumte Celluloselösung mit Wasser in Kontakt gebracht wird, welches Magnesiumchlorid enthält.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Cellulos alternative Cellulosequellen eingesetzt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als alternative Cellulosequellen Alttextilien, Konfektionsabfälle oder Altpapier eingesetzt werden.
15. Celluloseschwamm, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No
PCT/AT 96/00258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J9/06 C08L1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 8, 24 August 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 71941, XP002026945 see abstract & JP 04 076 025 A (J. HOSOKAWA ET AL.) 10 March 1992 | 1 |
| A | --- EP 0 418 151 A (FINANC ELYSEES BALZAC) 20 March 1991 cited in the application see claim 6 | 1 |
| A | --- EP 0 356 419 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 28 February 1990 cited in the application see claim 1 --- -/- | 1 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 March 1997

Date of mailing of the international search report

26.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/AT 96/00258

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | <p>GB 2 284 421 A (COURTAULDS PLC) 7 June 1995 see claims 1,9,30,33 -----</p> | 1 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/AT 96/00258

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| EP 0418151 A | 20-03-91 | FR 2651783 A CA 2025035 A | 15-03-91 13-03-91 |
| EP 0356419 A | 28-02-90 | AT 392972 B BG 50165 A CA 1334322 A CN 1026591 B HK 153095 A HR 921350 A JP 2127434 A KR 9606790 B MD 166 B NO 175264 B PL 163715 B SU 1797630 A US 5094690 A US 5330567 A | 25-07-91 15-05-92 14-02-95 16-11-94 29-09-95 31-12-96 16-05-90 23-05-96 28-02-95 13-06-94 29-04-94 23-02-93 10-03-92 19-07-94 |
| GB 2284421 A | 07-06-95 | AU 1115095 A WO 9515342 A | 19-06-95 08-06-95 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/AT 96/00258

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08J9/06 C08L1/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 8, 24. August 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 71941, XP002026945 siehe Zusammenfassung & JP 04 076 025 A (J. HOSOKAWA ET AL.) 10. März 1992 | 1 |
| A | EP 0 418 151 A (FINANC ELYSEES BALZAC) 20. März 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 6 | 1 |
| A | EP 0 356 419 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 28. Februar 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 | 1 |
| | -/- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. März 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26.03.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/AT 96/00258

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | <p>GB 2 284 421 A (COURTAULDS PLC) 7.Juni 1995 siehe Ansprüche 1,9,30,33 -----</p> | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/AT 96/00258

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0418151 A | 20-03-91 | FR 2651783 A | 15-03-91 |
| | | CA 2025035 A | 13-03-91 |
| ----- | | | |
| EP 0356419 A | 28-02-90 | AT 392972 B | 25-07-91 |
| | | BG 50165 A | 15-05-92 |
| | | CA 1334322 A | 14-02-95 |
| | | CN 1026591 B | 16-11-94 |
| | | HK 153095 A | 29-09-95 |
| | | HR 921350 A | 31-12-96 |
| | | JP 2127434 A | 16-05-90 |
| | | KR 9606790 B | 23-05-96 |
| | | MD 166 B | 28-02-95 |
| | | NO 175264 B | 13-06-94 |
| | | PL 163715 B | 29-04-94 |
| | | SU 1797630 A | 23-02-93 |
| | | US 5094690 A | 10-03-92 |
| | | US 5330567 A | 19-07-94 |
| ----- | | | |
| GB 2284421 A | 07-06-95 | AU 1115095 A | 19-06-95 |
| | | WO 9515342 A | 08-06-95 |
| ----- | | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)